

＜資料＞メスバウアー効果の概念とその応用例

著者	大川 淳
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	33
号	2
ページ	127-144
発行年	1978-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32746

メスバウアー効果の概念とその応用例

大 川 淳*

1. 緒 言

メスバウアー分光学はすでに物理学, 化学以外に, 鉱物学, 冶金学, 生物学, 医学などの多方面に応用され, これを用いた研究論文が増加の傾向にあることは, この手法が微視的な新しい情報を提供する有力な方法である論証と言える。

従来の物性研究手段の多くは, X 線回析の様な集団的なものが多く, 原子核の性質に由来するものは比較的少なく, 多くの場合, 集合体の研究と見做すことが出来よう。多くの研究は, 従来得ることの出来た情報より更に微視的な情報を必要としているが, その例として化合物中の元素の化学結合状態, 金属の金属結合および変態, 岩石中の元素の賦存状況等はその好例と言えよう。

金属の加工歪の様に大きな欠陥は, それを構成する微細な欠陥の集積とみなすことが出来る。一方半導体の照射損傷の様に金属のそれと比べて比較的小さい欠陥もある。これらの欠陥を如何に把握して情報を得るかは, 微視的な研究手段によらねばならず, 実験方法がどの位高感度, 微視的かつ動的になり得るかが研究の成果を左右するであろう。これらの観点から核的手段を用いる方法は, この要求を十分に満足しないまでもかなり高度の方法と言える。

本文の目的はメスバウアー分光学が金属, 鉱物, 化学等の研究分野にどの様に貢献し得るかをよく定性的に紹介するだけのものである。もし興味のある方は本文中に掲載してある文献を参照して頂きたい。

2. メスバウアー分光学の概念

2-1 概 念

メスバウアー分光学の解説書は数多いが^{1)~5)}, 我々にとってとりつきやすく, よくまとまっているものとして佐野の著書がある^{6), 7)}。メスバウアー効果のデータブックとしては, 毎年 Mössbauer Effect Data Index が発行されており⁸⁾, 文献も各年度毎のものが網羅されている。メスバウアー分光学の応用については Goldanskii らの著書があり⁹⁾, 化学同人より発行された文献集も最近の研究の動向を示すものとして挙げる事が出来る¹⁰⁾。更に鉱物学雑誌にもメスバウアー効果についての論文集が発行されている¹¹⁾。

メスバウアー効果に関する物理量を挙げておく, 寿命 $T_{1/2}$ の励起状態 E_0 にある質量 M の核が, エネルギー E_γ をもつ γ 線を放出して基底状態に移るとする。 γ 線は自然巾 $\Gamma = \hbar \ln 2 / T_{1/2}$

* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) G.K. Wertheim: *Mössbauer Effect*, Academic Press (1964).
- 2) L. May: *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum (1971).
- 3) H. Frauenfelder: *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin Inc (1963).
- 4) N.N. Greenwood & T.C. Gibb: *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd. (1971).
- 5) IAEA: *Application of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics*, (1966).
- 6) 佐野博敏: メスバウアー分光学, 講談社 (1972).
- 7) 佐野博敏: メスバウアー分光学概論, 講談社 (1972).
- 8) Stevens & Stevens: *Mössbauer Effect Data Index*, IFI/Plenum.
- 9) V.I. Goldanskii & R.H. Herber: *Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press (1968).
- 10) 化学同人: 核をプローブとする化学物性, 化学増刊 70, (1977).
- 11) 鉱物学雑誌 10, (1957) 6, 426.

第 1 表 ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{61}Ni および ^{237}Np のガンマ線エネルギー, 寿命, 理論半値巾

核 種	^{57}Fe	^{119}Sn	^{61}Ni	^{237}Np
E_γ	14.4 KeV	23.87 KeV	67.40 KeV	59.537 KeV
$T_{1/2}$	9.8 n.s	17.75 n.s	5.13 n.s	68.3 n.s
Γ	$4.7 \times 10^{-9}\text{eV}$	$2.6 \times 10^{-8}\text{eV}$	$8.9 \times 10^{-8}\text{eV}$	$6.68 \times 10^{-9}\text{eV}$

で示されるローレンツ型分布をもつ. 今代表的な核種のエネルギー, $T_{1/2}$, Γ 等を第 1 表に示す, γ 線放出に際して, 核は γ 線の運動量 E_γ/c に見合う反跳エネルギー E_R をもって反跳する. 第 1 表に示した核種については, $^{57}\text{Fe} = 0.02\text{eV}$, $^{119}\text{Sn} = 2.57 \times 10^{-3}\text{eV}$, $^{61}\text{Ni} = 4 \times 10^{-2}\text{eV}$, $^{237}\text{Np} = 8 \times 10^{-3}\text{eV}$ である.

反跳エネルギー E_R について述べる. 励起状態と基底状態の準位間のエネルギー差を E , 放出されるフォノンのエネルギーを E_γ , 反跳エネルギーを E_R とすれば次の式が成り立つ.

$$E = E_\gamma + E_R \quad (2.1)$$

フォノンを相対論的に扱って光速 c をもって表せば,

$$Mc^2 = E_\gamma \quad \text{質量: } M \quad (2.2)$$

に相当する質量 M をもつ粒子と考えられる. 故にフォノン運動量 P_γ は

$$P_\gamma = E_\gamma/c = Mc^2/c \quad (2.3)$$

となる. γ 線放出後の原子核 (質量 M) が, γ 線放出にともなつて反対側に動く速度を v とすると

$$P_\gamma = E/c = h\nu/c = h/\lambda_\gamma = Mv \quad (2.4)$$

で示される.

原子核の運動エネルギー, 即ち recoil energy E_R は,

$$E_R = Mv^2/2 = 1/2M \cdot (E_\gamma/c)^2 \quad (2.5)$$

で表わすことが出来るから

$$E_R \ll E \quad (2.6)$$

の関係が成り立つ.

一般に γ 線については $E_R \gg \Gamma$ (自然巾) であり, 反跳核の γ 線が基底状態にある別の核に共鳴吸収される確率は小さい.

固体中に存在する核 (結晶場中に拘束されていると見做すことが出来る核) については, 反跳に際して格子フォノン励起を必要とする. 結晶全体が励起される場合は, 結晶そのものが励起されることが必要であるが, メスバウアー効果の場合は一部の核が励起されるので, 全体的に見て励起は禁止された状態となり, 無反跳輻射が観測される. フォノン励起エネルギー $h\nu > E_R$ ならば, 反跳は禁止されるので無反跳輻射 Mössbauer Emission を生ずる. この Mössbauer Emission を鉄のデバイ温度 T_D から推定すれば,

$$h\nu = KT_D = 0.036\text{eV} > E_R(\text{Fe})$$

$$\text{Fe の } E_R = 0.02\text{eV}, T_D = 470^\circ\text{K}$$

となる, この Mössbauer Emission が共鳴吸収されてメスバウアー効果を観測することが出来る.

これまでの概念からメスバウアー効果が結晶場内の変化に関する情報をもたらすことは明らかであり, 反跳の際に核の周囲の電子の影響を反映することがわかる. メスバウアー効果の応用は, 核外場における核準位の微少なずれ, 分裂即ち超微細相互作用 (hyper fine) hf の検出であり, これは分解能の高さを示すものと言えよう.

スペクトルは, 輻射核 (線源) と吸収核 (散乱) との間に, 相対速度 v を与えて一次のドブラーシフトの関数として示すことが出来る.

$$\Delta E = (v/c)E_\gamma \quad (2.7)$$

輻射, 吸収の 2 過程を考え併せると, 観測可能な最小線巾は理論線巾 Γ の 2 倍, 2Γ であるから

$$\Delta E(\text{min}) = 2\Gamma \quad (2.8)$$

となり、Fe では

$$2\Gamma/E\gamma = 6.5 \times 10^{-13}$$

$$\Gamma = 4.6657 \times 10^{-9} \text{eV}$$

$$E\gamma = 1.44 \times 10^4 \text{eV}$$

となって、 2Γ に対応する v は約 0.02cm/sec 程度と比較的制御しやすい大きさとなる。故に ^{57}Fe は最も利用し易いプローブの一つと言えよう。Sn, Ni, Np, Th 等を Fe と比較して第2表に示した。これより Fe が線巾が小さく、微視的同定に利用しやすいプローブであることがわかる。

第2表 ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{61}Ni , ^{237}Np および ^{232}Th のメスbauer特性の比較

核種	^{57}Fe	^{119}Sn	^{61}Ni	^{237}Np	^{232}Th
$2/E\gamma$	$6.5 \times 10^{-13} \text{eV}$	$2.15 \times 10^{-12} \text{eV}$	$2.57 \times 10^{-12} \text{eV}$	$2.24 \times 10^{-10} \text{eV}$	$5.34 \times 10^{-11} \text{eV}$
Γ	4.665×10^{-9}	2.57×10^{-9}	8.66×10^{-8}	6.68×10^{-6}	1.32×10^{-6}
$E\gamma$	1.44×10^4	2.39×10^4	6.74×10^4	5.95×10^4	4.94×10^4

メスbauer効果にとって重要な因子の一つに無反跳率がある。無反跳とは 0°K における固体の原子振動エネルギー準位であって、 0°K においては原子は零点振動準位にある。この準位から反跳エネルギー E_R を受けてもなお零点振動準位にとどまる割合が無反跳率であり、換言すれば全く自由反跳を受けない割合を示す。これはエネルギー保存則より

$$E_R = (1 - f)h\nu E \quad (2.9)$$

又は

$$f = 1 - E_R/h\nu E$$

で示される。

$(1 - f)$: 量子数1の振動状態にあがる割合

f : 量子数0の状態にのこる確率

E_R : 反跳エネルギー

$h\nu E$: 振動状態を励起するに必要なエネルギー

これを任意の温度 $T^\circ\text{K}$ について考えて見る。今X線回折を例にとって考えて見る。(Lamb-Mössbauer 因子は、X線回折の理論とほとんど同一視してよい)。X線の回折像は、 0°K に比べて $T^\circ\text{K}$ においては熱振動のため像のボケを生ずる。

F_0 : 0°K におけるX線回折ピークの強度因子

F_T : $T^\circ\text{K}$ におけるX線回折ピークの強度因子

λ : X線の波長

θ : Bragg の反射角

とすれば

$$\frac{F_T}{F_0} = \exp \left\{ -2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\} \quad (2.10)$$

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 z \rangle \quad (2.11)$$

$\langle u^2 z \rangle$: X線の反射角に垂立な z 方向の散乱原子の振動巾の自乗平均 (平均自乗変位)

$$\frac{F_T}{F_0} = \exp \left\{ -4\pi^2 \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \langle u^2 z \rangle \right\} \quad (2.11)$$

$(2 \sin^2 \theta)/\lambda$: X線の出入にともなう原子の受ける運動量の z 方向成分

となる。メスbauer効果の場合は、波長 $\lambda\gamma$ の γ 線であるから、その運動量は $h/\lambda\gamma$ で示される。 $(2 \sin \theta)/\lambda$ を $1/\lambda\gamma$ でおきかえ、 F_T/F_0 を f とすれば、

$$f = \exp \left\{ - \frac{4\pi}{\lambda^2 \gamma} \langle u^2 \rangle \right\} \quad (2 \cdot 12)$$

で示すことが出来る．ここで $\langle u \rangle = 0$ の場合を考えれば，原子が全く動かず，完全弾性的に反跳運動量が 100% 伝達される．故に温度が上昇すると無反跳分率が小さくなり， γ 線の波長が小さい—エネルギーの大きい—場合は無反跳分率が小さくなるので冷却が必要となる．尚 ^{57}Fe の室温における無反跳分率は 90% であるので，室温測定が可能である．

2-2 実験方法

2-2-1 試料の作成方法

吸収体実験においては，標準線源・試料吸収体の手法が多く用いられている．しかし高感度を必要とする場合は，親核を試料中に埋め込む方法がある．親核を試料中に導入する方法としては，

- (1) 結晶成長時に親核を添加する
- (2) 拡散
- (3) イオン打ち込み
- (4) クーロン励起
- (5) 反跳打ち込み
- (6) 放射化

等が考えられる，(1)，(2) では親核は比較的安定な格子点におちつく事が予想出来るが，(3)～(6) は焼鈍等の方法によって一次損傷を消去する必要がある．その際に試料の組成変化等が見込まれる場合があるので，十分な注意が必要であろう．(4)，(5) は装置の規模等で一般的には相当な困難が予想される．

実験遂行上親核がどの位試料中に必要かと言う事は，関心のある所であろう． ^{57}Co を例にとれば，崩壊率は

$$-dn/dt = n/0.693t_{1/2} \quad (2 \cdot 13)$$

で示すことが出来るから，これから n を求める．

n : 放射性親核の数

$t_{1/2}$: ^{57}Co は 270 日

$0.1\text{mCi} = 3.7 \times 10^6 \text{decay/sec}$ の線源は $n = 6.0 \times 10^{13}$ 個に相当する

更に検出器の立体角，検出効率，分解能等を考慮し， γ 線の一部が，核外の電子雲内を通過する際に，電子にエネルギーを与えてこれをはじき出し，自からは消滅する際に陰電子 (Auger Electron) を放出する Auger effect によって消失することを考えあわせれば，一応 0.1mCi が目安になる，しかしこれはあくまでも目安であって，事情が許せば弱い線源でも長時間計測することにより，スペクトルを得ることが出来る．

線源実験で注意したい事柄は，親核と娘核は一般に化学種を異にする．メスバウアー効果の測定は娘核についてのみに行なわれるため，プローブと欠陥の相互作用について十分注意する必要がある．

2-2-2 実験装置

次に実験装置について述べる．実験装置のブロックダイアグラムを第 1 図に示す．無反跳 γ 線は吸収体の基底準位を基準として掃引され，シングルチャネル波高分析器で目的のエネルギーパルスのみをマルチチャネル波高分析器に送り，記憶させる．最近のマルチチャネル波高分析器 (M・C・A) は，タイムモード，PHA モード共に内臓され，チャンネル数も 1K 程度の容量になっているものが多い．加振器 (第 1 図の中のリニアモーター) は三角波で駆動され，駆動状況はレーザー光線の干渉縞 (モアレ・モード) を検出することにより監視され，メスバウアーパターンと共に M・C・A に記憶される．加振器の振巾の検定は，Fe 又は濃縮 Fe により行うことが出来る．更にステンレ

ススチールによって、メスbauerパターンの正負の値を決定することが出来る¹²⁾。メスbauerパターンはプロッターにより図型化されると共に、信号を計算機に導入して波型の分離等を行なうことが出来る。この装置は検出器の感度および増巾系の S/N 比の良否等が波型の立ち上がり非常に大きく影響されるので、半導体検出器、もしくは比例計数管を使用しなければならないが、半導体検出器は従来の検出器に比べてその性能は著しく進歩している。これらメスbauer効果測定装置の原理については、Wertheim¹⁾又は佐野の著書^{6),7)}に詳細に述べてあるので参照されたい。

3. メスbauer効果の測定からわかる事柄

メスbauer効果の感度がすぐれていることはすでに述べた。 $10^{18}/\text{cm}^3$ 個程度の欠陥があれば測定は可能とされている。もしこの程度の欠陥があれば、超微細構造 hf (hyperfine structure) の変化、即ちプローブを取りまく環境の変化としてメスbauerパターンに示される。相変態、合金中の析出層等の検出は、この段階で一応目的を果すことが出来る。

超微細構造は大別して

- 1) アイソマーシフト
- 2) 極子分裂
- 3) 磁気分裂

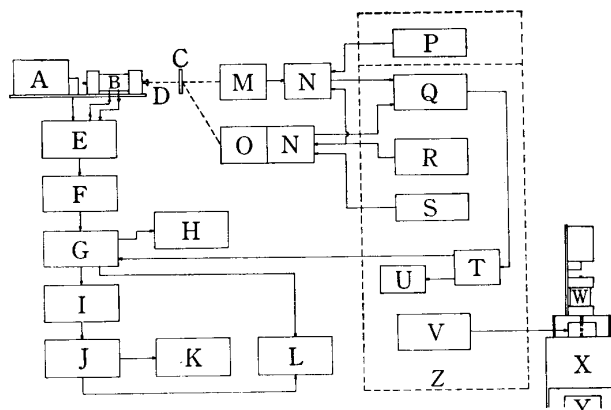
に分けることが出来る。

3-1 アイソマーシフト

アイソマーシフトは、ピークの位置が相対速度ゼロの位置から δ だけ移った位置に表れる現象である。この状態を第2図に示す。これは核の基底状態と励起状態の核半径の差が原因となって表れる現象である。この差に伴って核外電子による核の安定化の程度も異なり、基底状態と励起状態のエネルギー準位も異なるので、相対速度ゼロの点から δ だけずれるのである。別の表現をすれば、原子核内の陽子と核外電子との相互作用の相異による現象である。

例を Fe にとれば、 Fe^{+2} 、 Fe^{+3} 等の荷電状態は一応アイソマーシフトより推定出来るが、 d 電子にたいする s 電子の関係は第3図に示す様な関係があり³⁾、単に d 電子のみでは決定出来ない。更に化学結合等を論ずる場合は π 電子の供与、無反跳率等を考慮する必要がある。

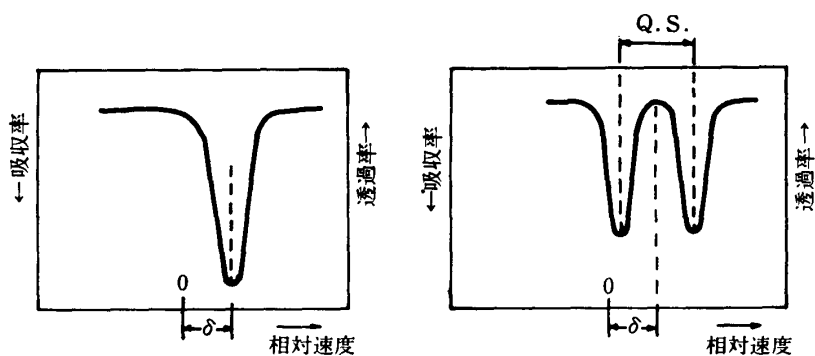
アイソマーシフトは電気単極相互作用 $E(0)$ とも言われる。 $E(0)$ は核半径 R_N 内の密度 ρ を一定として



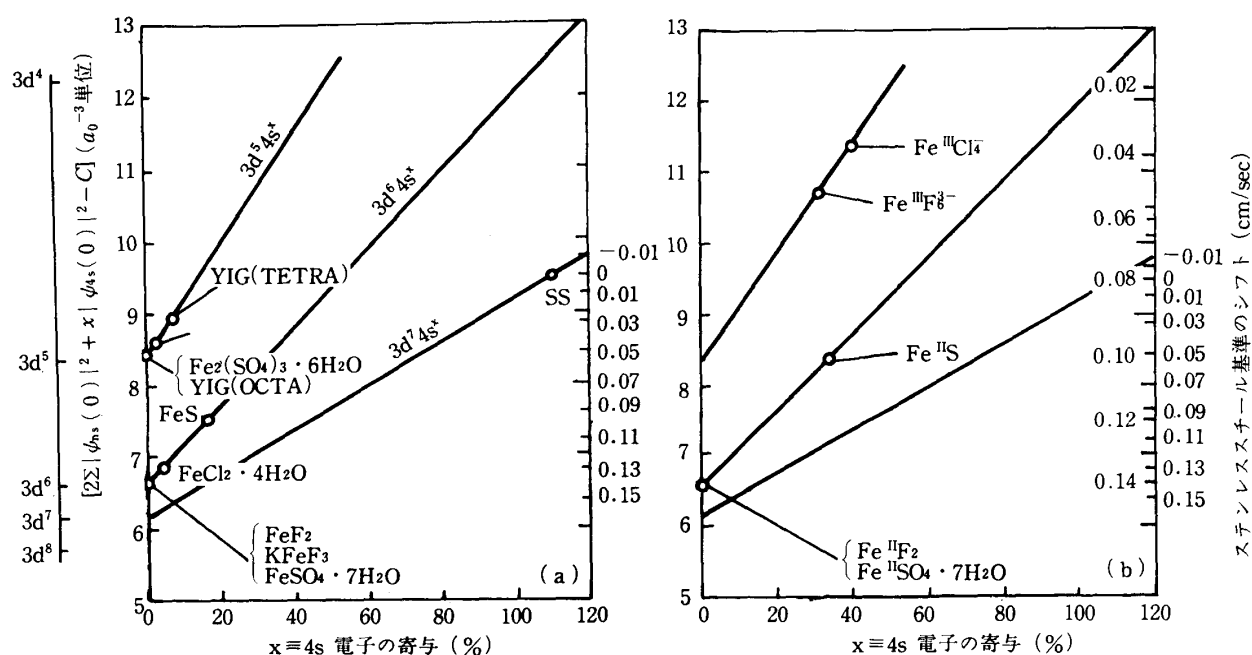
第1図 メスbauer効果測定装置のブロックダイヤグラム (KK 第二精工舎提供)

- A: レーザー発信機
- B: リニアモーター
- C: 吸収体
- D: 線源
- E: スペクトロメーター用コントローラー
- F: マルチチャンネル波高分析器用インターフェース
- G: マルチチャンネル波高分析器
- H: XYプロッター
- I: コンピューター用インターフェース
- J: コンピューター
- K: フロッピーディスク
- L: テレタイプ
- M: 比例計数管
- N: プレアンプ
- O: 半導体検出器
- P: 高電圧電源
- Q: メインアンプ
- R: パルサー
- S: 高電圧電源
- T: タイミングシングルチャンネル
- U: スケーラー
- V: 温度調節器
- W: モーター
- X: クライオスタット
- Y: 検出器
- Z: ビン電源

12) J.G. Cosgrove, & R.L. Collins: Nuclear Instruments and Methods **95** (1972), 269.



第2図 アイソマーシフトの模式図
相対速度0から δ だけずれる. Q, Sは4極子分裂



第3図 S 電子の d 電子に対する関与

$$E_{(0)} = -(2\pi/5)Z_{N^2}\rho R_{N^2} \quad (3.1)$$

で表わすことが出来,

$$\rho = -e|\phi_{(0)}|^2 \quad (3.2)$$

であるから, これより $E_{(0)}$ から核位置での電子の確率密度が求められる. $E_{(0)}$ の励起状態と基底状態の差 (R_N の差) をアイソマーシフト δ で表わし, 標準状態の線源 (S) と吸収体 (A) で表わせば

$$\delta = (4\pi/5)Z_{N^2}R_{N^2}(\delta R_N/R_N)[|\phi_{(0)}|^2_A - |\phi_{(0)}|^2_S] \quad (3.3)$$

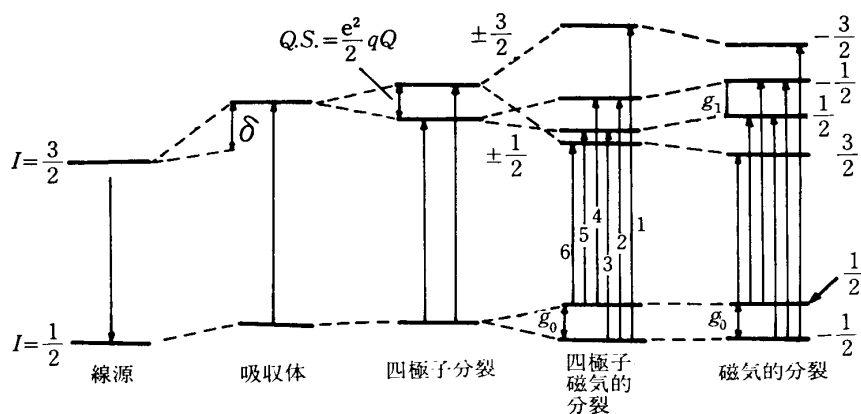
$|\phi_{(0)}|^2_A$: 吸収体の核の位置における全電子密度

$|\phi_{(0)}|^2_S$: 線源の核の位置における全電子密度

で表わすことが出来る.

3-2 4極子分裂と4極子相互作用

核のスピ角運動量を定める量子数を, 核スピン量子数といい I で表わす. 4極子モーメントを Q で表わせば, $Q > 0$ の時はスピン軸に正電荷が集まった場合, $Q < 0$ の時はスピン軸から正電荷が遠ざかった場合であり, 電荷分布の状況は I により示される.

第4図 ^{57}Fe の分裂図

$I = 0$: 球形 自転せず

$I = 1/2$: 球形 自転

$I \geq 1$: 非球形, 自転

ここで $I \geq 1$ の場合を考えると, 核位置の電場のゆがみ (電場勾配) が生じたのであるから, Q との相互作用によりスペクトルは第4図の様に分裂する, (Fe の場合を示す) この Fe の例から見れば, 核の第1励起が $I = 3/2$ であるから $\pm 3/2$ と $\pm 1/2$ の2準位に分裂し, 2種類の γ 遷移が生ずるので, 2対のピークが出現することになる. 即ち4極子相互作用 $E_{(2)}$ は電場勾配

$$V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j \quad (3.4)$$

と核4極子モーメント Q との積である. z 軸を最大の電場勾配 V_{zz} とすれば

$$q = V_{zz} \quad (3.5)$$

となる. x および y 軸の電場勾配をそれぞれ V_{xx} , V_{yy} とすれば, 非対称定数 η は

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.6)$$

で示すことができ, $\eta \neq 0$ の場合4極子分裂を生ずる. これを4極子分裂 $E_{(2)}$ についてまとめれば,

$$E_{(2)} = (eQ/4)[3m^2 - I(I+1)[\{3I^2 - I(I-1)\}]q(1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (3.7)$$

m : 方位量子数

で示され, $E_{(2)}$ は $m \geq 0$ について縮退しているので, 準位は $(2I+1)/2$ の分裂を生ずることになる.

Fe の場合 $I = 3/2$, $q > 0$ であるから $(+1/2, -1/2)$, $(+3/2, -1/2)$ に分裂する. 4極子分裂は第4図に示した Fe を例にとれば, ダブレット遷移線の間隔を示し,

$$\Delta = (eQ^{3/2}/2)(1 - C^2)q'(1 - \eta^2/3)^{1/2} \quad (3.8)$$

で示される. C^2 は共有結合の強さを示し, q' は

$$q' = (1 + R)q^E + (1 + r)q^L \quad (3.9)$$

で示されるシュテルンハイマーのしやへい因子 $(1 + R)$, 反しやへい因子 $(1 + r)$ で, これによって修正される電子性およびイオン性の電場勾配 q^E , q^L が関与する場合を示した.

これよりメスbauer核の周囲の空間的配位を知ることが出来る.

3-3 磁気分裂

原子またはイオンに不対電子があれば, 原子位置に磁場を生ずることは十分に予想される. 今原子核にスピン I をもち, $I \geq 1/2$ の場合, 核は核磁気双極子モーメント μ をもつ. もし核位置に磁場 H があれば, 核磁気双極子モーメントと磁場の間の相互作用により, 核のエネルギー準位は

$2I + 1$ に分裂し、それぞれのエネルギー準位の変化は磁気量子数 M で表わされる。

今 z 軸をもつ磁場 H の中に磁気双極子モーメント μ をもつ小磁石をおいたとき、 z 軸と μ とのなす角 θ に応じて小磁石のエネルギーは次の様に示すことが出来る。

$$E = -\mu H \cos \theta \quad (3.10)$$

$\cos \theta = M/I$ でおきかえて

$$E_{IM} = -g_N \beta_N H M = -\mu_N H \cdot M/I \quad (3.11)$$

I : 核スピン

M : 磁場方向の成分に相当する磁気量子数

γ : 磁気回転比

μ_N : 核磁気モーメント

β_N : 核磁子 (nuclear Bohr magneton $e\hbar/2mc$)

g_N : 核磁子 (nuclear Land'e g factor)

E_{MI} : 核エネルギー準位

今磁気回転比 γ_N を

$$\gamma_N = \frac{\mu_N}{\hbar I} \quad (3.12)$$

とすれば

$$E_{IM} = -\gamma_N \hbar H M \quad (3.13)$$

とも表わすことが出来る。これらから不対電子の挙動を知ることが出来る。

4. メスバウアー核種の特性

メスバウアー核種を記入した周期律表を第3表に示す。メスバウアー核種の中には、 ^{57}Fe の様に $E\gamma$ が 14.4 KeV と 136 KeV の2種類、またはそれ以上の種類をもつものがあるが、 ^{57}Fe の場合は実験目的、難易度から考えて、 $E\gamma = 14.4 \text{ KeV}$ が用いられる実験例が多い。

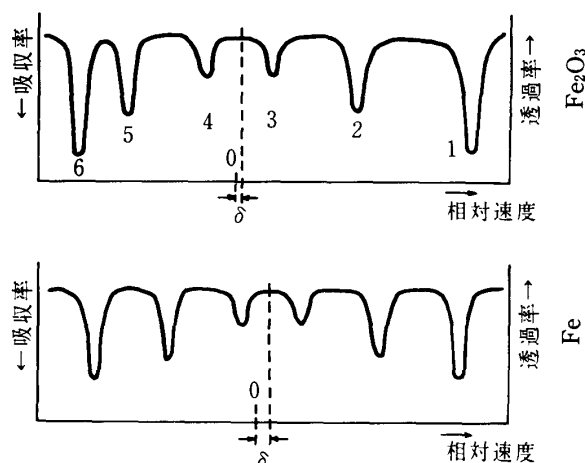
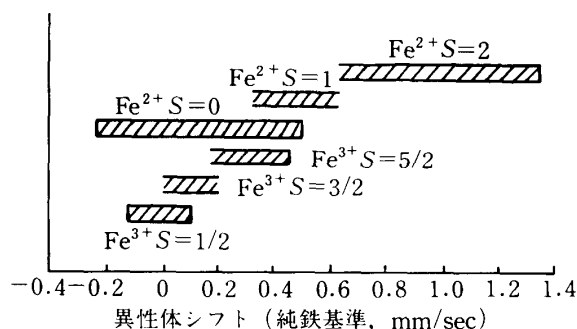
これらの数多いメスバウアー核種の全部についてその特性、および応用例を示すことは困難であるので、代表的核種と言える ^{57}Fe , ^{119}Sn , および著者の関心のある ^{237}Np , ^{61}Ni , ウラン, ^{232}Th に

第3表 メスバウアー元素周期表

IA																		O	
H																		He	
Li	Be																	Ne	
Na	Mg																	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe ²	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No					

Fe² ← メスバウアー γ 遷移の数

← メスバウアー効果の認められる同位体数

第5図 Fe および Fe_2O_3 メスbauerパターン

鉄の原子価状態と異性体シフト，両端の閉じていないものは領域が不確定であることを示す

第6図 鉄の原子価状態とアイソマーシフト

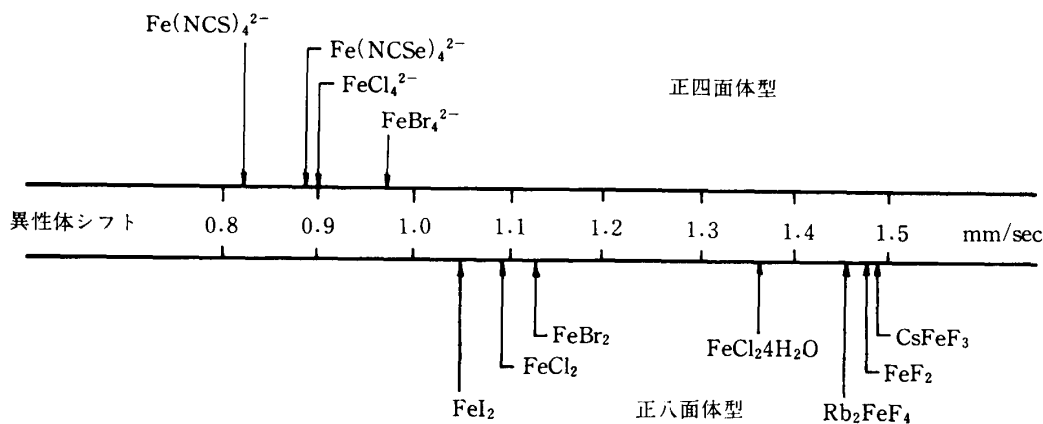
ついてアイソマーシフトを中心に述べて見たい。

^{57}Fe

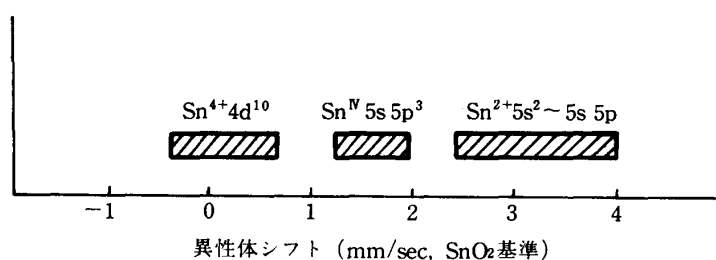
鉄のアイソマーシフトは，鉄化合物の酸化状態， Fe(0) ， Fe(I) ， Fe(II) ， Fe(III) ， Fe(IV) ，および Fe(VI) を示すことが知られている．これは鉄原子の電子数を示すものであるから，アイソマーシフトがそれぞれ異なることは容易に推測される．鉄の酸化数は $3d$ 軌道の電子数により変化するが，例えば Fe(0) では $3d^8$ ， Fe(VI) では $3d^2$ の様に形式的に定まる，ここで形式的と表現したのは， s 電子のしやへい効果を考えない場合について述べたからであって， $3d$ 電子が多くなれば s 電子は核から遠ざけられるから， $|\phi_{(0)}|^2$ の低下を招くことになる． $|\phi_{(0)}|^2$ が低下すれば当然アイソマーシフト δ は増大する．故に酸化数の低いほどアイソマーシフトは正の方向に大きくなる．鉄の原子価状態とアイソマーシフトの関係を第5図および第6図に示す． S はスピンの状態を示したものである．尚前出した第3図も参照されたい．更に結晶形の異なるハロゲン化鉄および疑ハロゲン化鉄のアイソマーシフトを参考までに第7図に示した．

^{119}Sn

Sn は Sn(0) ， Sn(II) および Sn(IV) の原子価状態が存在する． Sn は s 電子と p 電子の両方を考える必要がある． Sn はIVb族であるから， Sn(0) はクリプトン殻を $[\text{Kr}]$ で表わせれば， $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^2(5p)^2$ ， Sn^{+4} は $[\text{Kr}](4d)^{10}$ ， Sn^{+2} は $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^2$ で表わすことが出来る． Sn の原子価状態とアイソマーシフトの関係を第8図に示した．無機化合物，有機化合物のメスbauer特性を第4表および第5表に示す．



第7図 正四面体型および正八面体型配置のハロゲン化鉄および疑ハロゲン化鉄の異性体シフト（鉄基準）
2次ドップラーシフトの影響を無視できるようにいずれも 4.2°K の値をとってある．



第 8 図 スズの原子価状態と異性体シフト

第 4 表 代表的な無機スズ化合物のメスバウアー特性

化 合 物	異性体シフト (mm/sec)	四極子分裂 (mm/sec)
SnF ₂	~3.65	1.67
SnCl ₂	4.0~4.24	—
SnCl ₂ ·2H ₂ O	3.60~3.67	1.10~1.20
SnBr ₂	3.9~4.0	0.20~0.55
SnI ₂	~4.0	~0.20
SnS	3.3~3.56	0.6 ~0.8
SeSn	~3.4	~0.7
SnSO ₄	~3.95	~1.0
SnC ₂ O ₄	3.50~3.70	1.45~1.51
SnO	~2.7	~0.8
SnO ₂	0.00	~0.5
BaSnO ₃	0.00	—
Sn(SO ₄) ₂	0.15	1.75
SnF ₄	-0.25	1.75
(NH ₄) ₂ SnF ₆	-0.35~-0.49	—
SnCl ₄	0.85~0.87	—
SnCl ₄ ·5H ₂ O	~0.25	—
K ₂ SnCl ₆	0.30~0.48	—
SnBr ₄	1.14~1.24	—
(NH ₄) ₂ SnBr ₆	~0.80	—
SnI ₄	1.45~1.55	—
Rb ₂ SnI ₆	~1.30	—

⁶¹Ni

⁶¹Ni のメスバウアー特性は第 1 表および第 2 図に示した様に ⁶¹Ni の線巾は 0.77 mm/sec と ⁵⁷Fe の 0.1946 mm/sec に比べて大きく、微細構造を検討する際に困難が予想される。アイソマーシフトの変化は、Ni(II) 化合物と Ni(IV) 化合物で約 0.46 mm/sec と小さい。化合物のアイソマーシフトおよび 4 極子分裂を第 6 表に示した。

ウラン

ウランは ²³⁴U, ²³⁶U, および ²³⁸U の三種類のメスバウアー核がある、ウランは非化学量論的化合物を作り易く、錯化合物も荷電状態が不明なものが多い。このような検討を行なうにはメスバウアー効果が有効であることは、容易に判るであろう。

ウランは第 1 励起状態の核スピンは $I = +2$ 、基底状態のそれは $I = 0$ であるから $I = 0 \rightarrow I = +2$ の遷移に相当する 4 極子分裂が予想される。

²³⁷Th

トリウムは核燃料体として重要な燃料の一つであるが、その化合物の金属組織学的研究は、高温

第 5 表 代表的な有機スズ化合物のメスバウアー特性

化 合 物	異性体シフト (mm/sec) SnO ₂ 基準	四 極 子 分 裂 (mm/sec)	80°K での無反跳分率
Ph ₄ Sn	1.22	—	0.325
Ph ₃ SnH	1.28	—	0.166
Ph ₂ SnH ₂	1.28	—	0.155
PhSnCl ₃	1.27	1.80	0.171
Ph ₂ SnCl ₂	1.34	2.89	0.245
Ph ₃ SnCl	1.34	2.46	0.165
Ph ₃ SnF	1.26	3.69	0.335
Ph ₂ SnO	0.89	2.00	0.404
Ph ₆ Sn ₂	1.38	—	0.279
(Ph ₃ Sn) ₄ Sn	1.56	—	0.223
Me ₄ Sn	1.21	—	0.065
Me ₃ SnCl	1.41	3.41	0.182
Me ₃ SnCl·py	1.33	3.34	0.160
Me ₃ SnCl ₂	1.52	3.62	0.293
trans-Me ₂ SnCl ₂ dipy	1.39	4.08	0.290
Me ₃ SnF	1.27	3.81	0.269
Me ₃ SnCN	1.36	3.22	0.172
Me ₂ SnOH	1.14	2.97	0.240
Me ₃ SnO	0.93	2.07	0.400
Me ₂ Sn(OCHO) ₂	1.14	4.47	0.330
Sn(TDT) ₂	1.26	1.53	0.435
cis-Me ₂ Sn oxin ₂	0.77	1.98	—
cis-Ph ₂ Sn oxin ₂	0.83	1.78	—
trans-[Me ₂ SnCl ₄] ²⁻ pyH ₂ ⁺	1.59	4.32	—
trans-Me ₂ Sn acac ₂	1.18	3.93	—
trans-(<i>n</i> -Bu) ₂ SnCl ₂ phen	1.69	4.07	—
trans-(<i>n</i> -Bu) ₂ SnBr ₂ phen	1.63	3.94	—
trans-(<i>n</i> -Bu) ₂ SnI ₂ phen	1.69	3.75	—
C ₃ I ₃ Sn-Mn(CO) ₅	1.68	1.57	—
PhCl ₂ Sn-Mn(CO) ₅	1.68	2.36	—
MeCl ₂ Sn-Mn(CO) ₅	1.68	2.62	—
Ph ₃ Sn-Mn(CO) ₅	1.41	0	—
Me ₃ Sn-Mn(CO) ₅	1.33	0.61	—
Me ₃ Sn-Mn(CO) ₄ AsPh ₃	1.27	~0	—
Ph ₃ Sn-Mn(CO) ₄ AsPh ₃	1.38	0	—

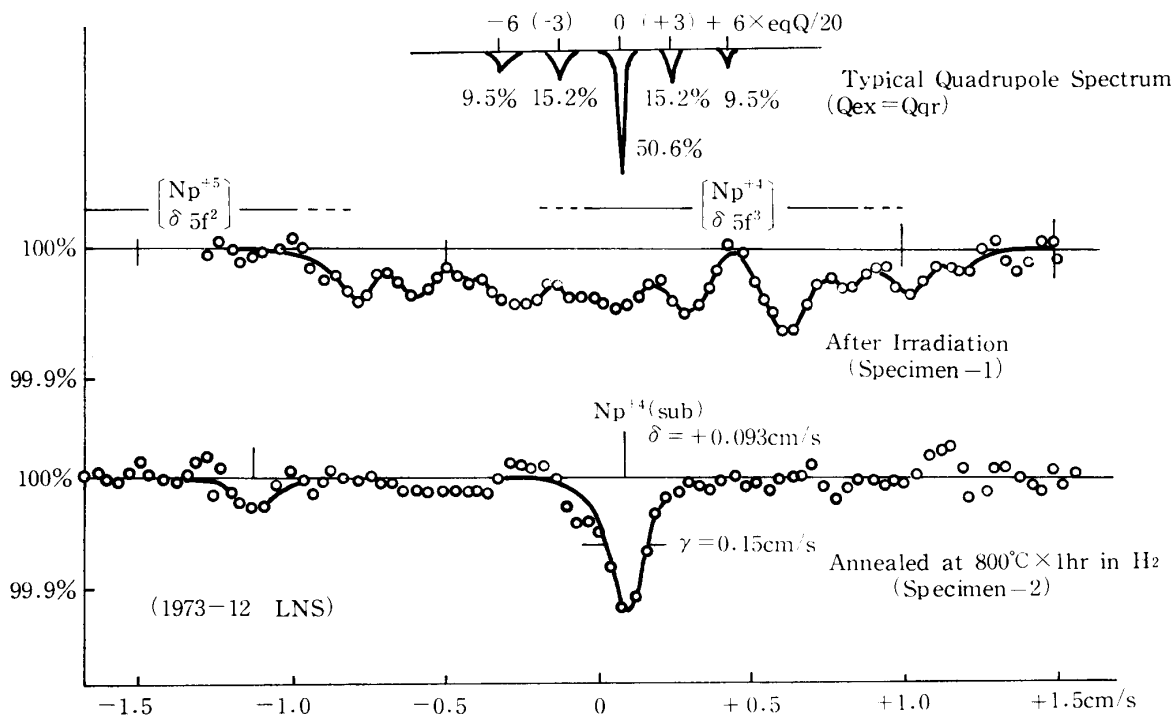
oxin: オキシナト, acac: アセチルアセトナト, py: ピリジン, bipy: 2,2'-ビピリジン,
phen: フェナントロリン, Ph: フェニル, Me: メチル, TDT: トルエンジチオラト

度の正確な測定, 微量元素の影響, 例えば ThC にたいする N₂ の溶解吸収等が多く¹³⁾, 従来の金属学的手段ではミクロな情報が得難い。

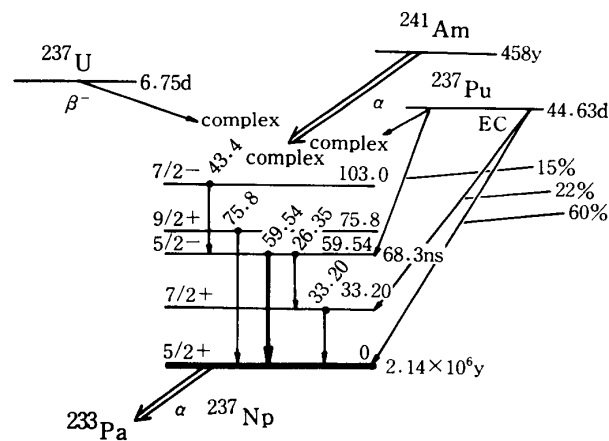
Carpenter らの行なった ²³²Th の線巾の測定結果によれば¹⁴⁾, ²³²Th のそれは 16.07mm/sec と広く, 4 極子分裂までも単一ピークの中にかくされている。メスバウアー核特性および崩壊図を第 9 図に示す。第 1 励起は $I = +2$, 基底状態のスピンは $I = 0$ であるから, 当然 4 極子分裂の生ずることが予想される。線巾は前述の様に広く, 微細構造の検討は困難が予想される。

13) 小川 徹: 昭和 49 年東北大学修士論文 (1974)。

14) A.B. Carpenter, & N. Hershkowitz: Phys. Rev. C. (1973), 2302.



第10図 UO_2 中に埋め込まれた ^{237}Np のメスバウースペクトル
測定温度: 78°K, 吸収体: $^{237}NpO_2$
上: 電子線照射直後
下: H₂ 雰囲気中 800°C, 1時間焼鈍



第11図 ^{237}Np の崩壊図およびメスバウアー特性

計測値

$$E_\gamma = 59.537 \pm 0.001 \text{ keV}$$

$$t_{1/2} = 67.3 \pm 0.2 \text{ ns}$$

$$d_T = 1.12 \pm 0.12$$

$$\rho = 94\%$$

$$IA \approx 0 (\text{radioactive})$$

$$MG = +2.75 \text{ mm}$$

$$MM = +1.45 \text{ nm}$$

$$QG = +4.1 \pm 0.76$$

$$QM = +4.1 \pm 0.76$$

理論値

$$\sigma_0 = 3.06(24) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$\Gamma = 6.680(20) \times 10^{-9} \text{ eV}$$

$$W_0 = 0.06727(20) \text{ mm/s}$$

$$E_T = 8.02826(20) \times 10^{-3} \text{ eV}$$

エネルギーおよび強度

$$E_\gamma \quad I_{Am}$$

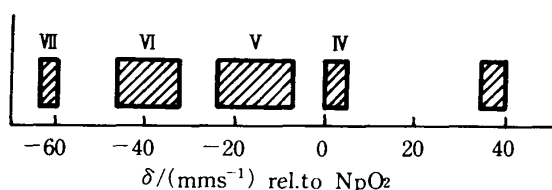
$$\gamma_M: 59.54 \text{ keV} \quad 35.3$$

$$\gamma_1: 26.35 \text{ keV} \quad 2.5$$

$$\gamma_2: 33.20 \text{ keV} \quad 0.11$$

$$\gamma_3: \text{keV} \quad 0.07$$

$$K_{\alpha 1}: 101.1 \text{ keV}$$



第12図 Np の原子価とアイソマーシフト
NpO₂ 基準

係を第12図, ネプツニウム化合物のメスバウアー特性を第7表, 第8表に示す. Np のプローブの最大の利点は, ⁵⁷Fe や ¹¹⁹Sn が化学的環境の変化によって得られるアイソマーシフトの変化が, それぞれ線巾の約30倍および12倍程度であるのに対し, ²³⁷Np では線巾の約1000倍ものシフトが得られることである.

第7表 ネプツニウム化合物のメスバウアー特性

化 合 物	$g_0\mu_n H_{\text{eff}}$ (cm/sec)	$\frac{1}{4}e^2qQ$ (cm/sec)	δ (cm/sec)
Np 金属 (A)	—	2.23±0.04	-0.13±0.01
(B)	—	0.70±0.01	+0.13±0.01
NpAl ₂	5.34±0.05	—	+0.57±0.05
NpAl ₄	4.90±0.05	-0.47±0.10	±1.4 ±0.1
NpC	8.46±0.10	—	-1.2 ±0.2
Np ₂ S ₃	6.00±0.60	(1.04±0.03)	(3.5±0.1)
NpF ₃	—	0.55	+4.1
NpCl ₃	—	0.49±0.05	+4.1 ±0.1
NpBr ₃	—	0.55±0.03	+4.1 ±0.1
NpO ₂	—	—	0.00
NpCl ₄	4.74±0.05	-0.42±0.05	+0.22±0.05
NpBr ₄	10.40±0.1	-0.30±0.05	+0.33±0.13
Np(Et ₂ NCS ₂) ₄	7.46±0.05	-0.72±0.10	+0.13±0.05
Np ₃ O ₃ (A)	—	2.58±0.03	-2.4 ±0.1
(B)	9.30±0.05	+1.29±0.10	-1.55±0.07
K(NpO ₂)CO ₃	9.81±0.05	+2.55±0.05	-0.60±0.10
(NpO ₂)C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	10.10±0.1	+2.30±0.10	-1.4 ±0.1
(NpO ₂)OH·xH ₂ O	9.84±0.10	+2.25±0.25	-1.8 ±0.1
Na(NpO ₂)NO ₃) ₃	4.81±0.05	+5.96±0.15	-3.4 ±0.1
Rb(NpO ₂)(NO ₃) ₃	5.29±0.05	+6.19±0.15	-3.2 ±0.1
(NH ₄) ₂ Np ₂ O ₇ ·2H ₂ O	—	4.04±0.10	-3.9 ±0.1
Co(NH ₃)NpOI·xH ₂ O (A)	—	+3.1	-6.28
(B)	—	+2.1	-6.28

5. 研究例について

メスバウアー効果を応用した研究例を紹介しておく, 研究報告のほとんどは, Mössbauer Effect Data Index に年度毎に編集されているので, それを参照されたい⁸⁾. 又 Gruverman らが中心となっている Mössbauer Effect Methodology¹⁷⁾ も巻を重ねる毎に厳選された論文が出ているので興味深い. この様に数多くの論文を紹介するのは困難であるので, 著者の興味のある報文や研究例のみを紹介しておくにとどまる.

半導体の欠陥の研究にメスバウアー効果を応用した例として 松井の一連の研究がある^{18)~25)}. 半

17) I.J. Gruverman, & C.W. Sedal: *Mössbauer Effect Methodology*. Plenum.

18) 松井啓治, 小野寺秀也, 大川 淳: 核理研報告 **3** (1970), 96.

19) 松井啓治, 大川 淳: 核理研報告 **4** (1971), 77.

20) 松井啓治: 核理研報告 **4** (1971), 80.

21) 松井啓治: 核理研報告 **4** (1971), 83.

22) 松井啓治: 核理研報告 **4** (1972), 93.

第8表 ネプツニウム化合物のメスbauer特性

化 合 物	T/K	$\{\mu_g \mu_N H_{\text{eff}}/I\}$ $/(mms^{-1})$	$\frac{1}{4} e^2 q Q_g / (mms^{-1})$	$\delta (NpO_2) / (mms^{-1})$
<i>Neptunium (III)</i>				
NpF ₃	4.2	—	5.5(3)	+41.0(5)
NpCl ₃	4.2	—	4.9(5)	+41(1)
NpBr ₃	4.2	—	5.5(3)	+41(1)
Np ₂ S ₃	77	60.0(6.0)	10.4(3)	+35(1)
<i>Neptunium (IV)</i>				
NpO ₂	4.2	0.7(2)	—	0
NpCl ₄	4.2	47.4(5)	—	+2.2(5)
	77	—	+8.8(5)	+1.7(5)
NpBr ₄	4.2	104(1)	-3.0(5)	+3.3(1.3)
Np(Et ₂ NCS ₂) ₄	4.2	74.6(5)	-7.2(1.0)	+1.3(5)
<i>Neptunium (V)</i>				
Np ₃ O ₈	4.2	{ — 93.0(5) }	{ 25.8(3) +12.9(1.0) }	{ -24(1) -15.5(7) }
KNpO ₄ CO ₃	4.2	108.8(1)	-31(5)	-12(1)
	4.2	98.1(5)	+25.5(5)	-6(1)
(NpO ₂)C ₂ O ₄ H ₂ O	4.2	115.2(5)	+28(2)	-17(1)
	4.2	101(1)	+23(1)	-14(1)
(NpO ₂)OH. x H ₂ O	4.2	98.4(1.0)	+22.5(2.5)	-18(1)
<i>Neptunium (VI)</i>				
K ₃ NpO ₂ F ₅	4.2	39.6(1)	+50(1) ($\eta=0.15$)	-46(2)
NpO ₂ (NO ₃) ₂ . x H ₂ O	4.2	46.0(2)	+18(10)	-36(2)
Na(NpO ₂)(C ₂ H ₂ O ₂) ₃	4.2	48.1(5)	+59.6(1.5)	-34(1)
Rb(NpO ₂)(NO ₃) ₃	4.2	52.9(5)	+61.9(1.5)	-32(1)
(NH ₄) ₂ Np ₂ O ₇ .H ₂ O	4.2	—	40.4(1.0)	-39(1)
<i>Neptunium (VII)</i>				
Co(NH ₃) ₆ NpO ₅ . x H ₂ O	4.2	{ — — }	{ +31(1) ($\eta=0.83$) +21(1) ($\eta=0.69$) }	{ -62.8(8) -62.8(8) }
Np _{VII} /NaOH	4.2	—	—	-60(1)
ozonised BaNp ₂ O ₇ . x H ₂ O	4.2	{ — — }	{ +25(2) ($\eta=0.6$) +28(2) ($\eta=0.6$) }	{ -62(1) -42(1) }
<i>Metals</i>				
Neptunium	4.2	{ — — }	{ 22.3(4) 7.0(1) }	{ -1.3(1) +1.3(1) }
NpAl ₂	4.2	53.4(5)	—	+5.7(5)
	4.2	54.0(5)	—	+6.3(5)
NpAl ₄	4.2	49.0(5)	-4.7(1.0)	+14(1)
NpC	4.2	84.0(5)	—	-12(1)
	4.2	84.6(1.0)	—	-12(2)

導体の場合は、金属よりも大きな4極子分裂が現われ、解析も複雑の様である。

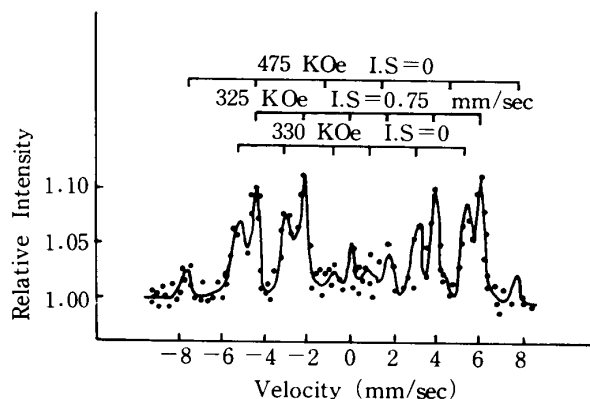
小野寺らは²⁶⁾、鉄表面の腐蝕生成膜について検討し、第13図に示すメスbauerパターンから内部磁場、アイソマーシフトを求め、生成物を同定している。この実験方法は原理的にはメスbauer

23) 松井啓治：核理研報告 5 (1972), 117.

24) K. Matsui, R.R. Hasiguti, T. Shoji, & A. Ohkawa: Inst Phys Conf. Ser. **23** (1975), 572.

25) K. Matsui, R.R. Hasiguti, & H. Onodera: International Conf. on Radiation effect in Semiconductors **8** (1970), 195.

26) H. Onodera, H. Yamamoto, H. Watanabe, & H. Kbiko: J. Appl. Phys. **11**. (1972), 1380.



第 13 図 鉄箔上に生じた腐蝕生成膜のメスバウアー
スペクトル

ァー効果であるが、実験方法自体は箔膜、微量試料等の悪条件を克服する方法として興味深い。

庄司²⁷⁾らは将来の半導体検出器として注目されている Cd-Te 合金について、照射による損傷と回復機構をメスバウアー効果により検討している。プローブの導入方法については、Cd-Te 合金の蒸気圧が比較的高く組成変化が予想されるので、放射化によるプローブの埋め込みを採用している。 $^{130}\text{Te}(\gamma n)^{129}\text{Te}$ の反応により試料中に親核を生成させ、 ^{129}Te が ^{129}I に転換する際のメスバウアー

γ 線を利用してメスバウアー効果を測定する。この実験によって、照射損傷のミクロな情報が得られるものと期待出来る。Cd-Te 検出器による γ 線の PHA の結果を第 14 図に示す。

下飯坂²⁸⁾は Ni-Zn フェライトの内部磁場の変化を、メスバウアー効果を応用して実験を行っている。その結果、試料の加熱温度による超常磁性粒子の消失、強磁性粒子の出現等の現象と加熱温度との関係を明確に示している。

Bancroft²⁹⁾ および Dickson³⁰⁾ らは、マンガン鉱物中の鉄についてメスバウアー効果を応用して検討し、鉄の酸化状態および鉄—マンガン系結晶中における鉄の格子位置について言及しているが、この手法は最近宇宙船ルナークが持ち帰った“月の石”についての報告もあり、鉱物の判定にも役立っている。

我々になじみの少ないもので前田の研究がある¹⁰⁾。前田は鉄タンパク質の生物活性の研究にメスバウアー効果の応用が最適の手段であると報告しているが、このような高分子の活性中心の構造および酸化—還元機構を詳細に知り得ることは、如何にその応用範囲の広いかを物語るものであろう。

最後に金属相変態への応用例を示す。佐野^{6)~7)}も相変態への応用について指摘しているが、金属相変態に応用した例として藤田らの一連の研究^{31)~37)}がある。実験手法としては、不純物の混入のない様に十分注意しながら純鉄をガス滲炭により所定の炭素量に滲炭し、オーステナイト領域から焼入れを行ない、その結果を X 線回折によりマルテンサイト組織であることを確認したのち、メスバウアー効果の測定を行なっている。その結果純鉄相、残留オーステナイト相、マルテンサイト相を検出している。この得られたマルテンサイト相のメスバウアースペクトルを検討し、その結果炭素原子の第 1 隣接原子および第 2 隣接原子が最も強く影響を受けていることを、内部磁場および 4 極子分裂から説明し、更に炭素原子位置の決定を行なっている。更に焼戻しの過程での ϵ 相の折出等の検討を行なっているのは興味深い。

27) 庄司忠良：私信

28) 下飯坂潤三，中塚勝人，中鉢良治，戸板公志：粉体および粉末冶金 **23** (1976)，85。

29) C.M. Bancroft, & R.G. Burns; Mineral Soc. Amer. Spec. Paper **2** (1969), 137.

30) B.L. Dickson; American Mineralogist **60** (1975), 98.

31) H. Ino, T. Moriya, F.E. Fujita, & Y. Maeda; J. Phys. Soc. Japan **22** (1967), 346.

32) 井野博満，守屋 健，藤田英一：鉄と鋼 **54** (1968)，34。

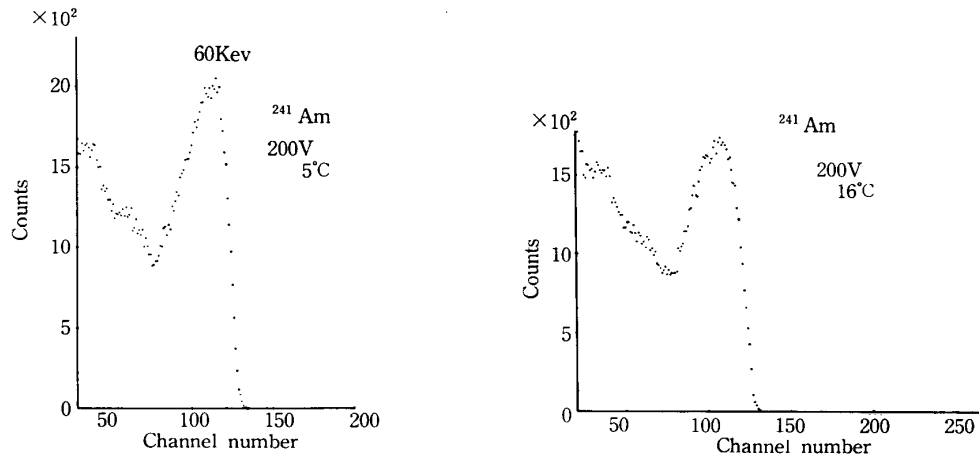
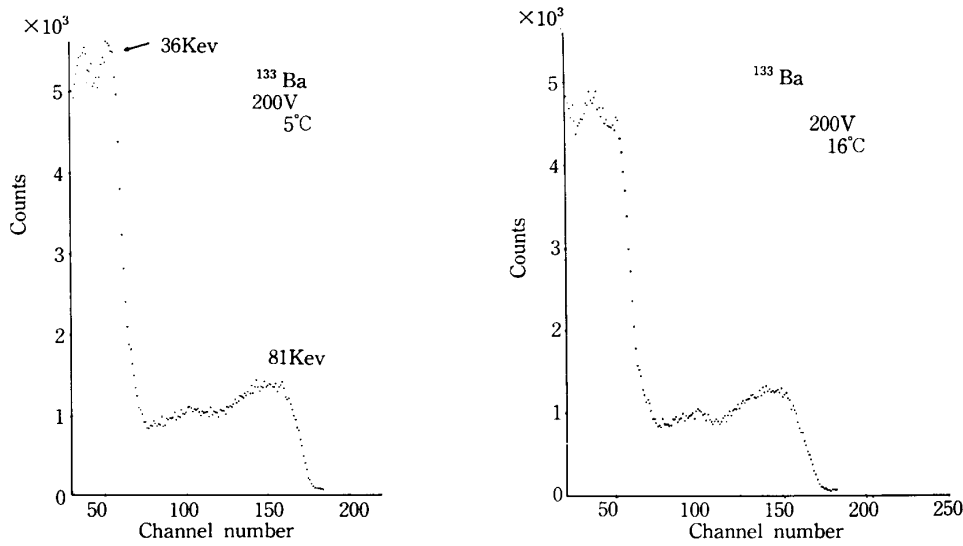
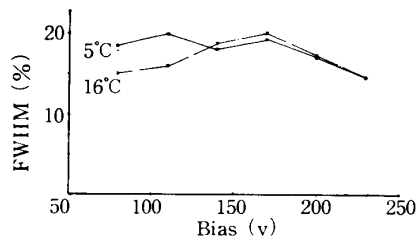
33) H. Ino, T. Moriya, F.E. Fujita, Y. Maeda, Y. Ono, & Y. Inokuti; J. Phys. Soc. Japan. **25** July (1968), 88.

34) T. Moriya, H. Ino, & F.E. Fujita; J. Phys. Soc. Japan **24** Jan (1968), 60.

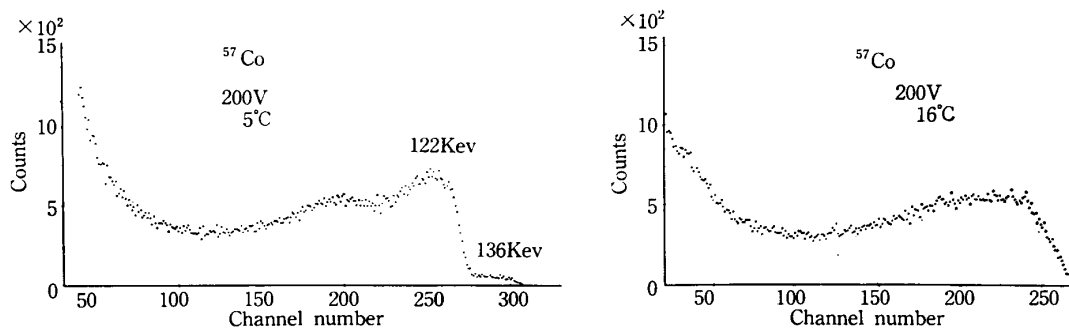
35) 藤田英一，志賀千見，守屋 健，井野博：日本金属学会誌 **38** (1974)，1030。

36) 藤田英一：材料科学 **14** (1977)，3。

37) 守屋 健：材料科学 **14** (1977)，20。

 ^{241}Am 標準線源を使用した際の 5°C , 16°C の PHA ^{133}Ba 標準線源を使用した際の 5°C , 16°C の PHA

Cd-Te 合金検出器の温度・バイアス電圧と検出線幅

 ^{57}Co 標準線源を使用した際の 5°C , 16°C の PHA

第14図 Cd-Te 合金検出器による各種線源の PHA

6. 結 語

この様な手法は、実験の手法の一部であるプローブの選択が実験目的と一致すれば、メスbauer核をもたない金属化合物の相変態に応用出来ることを意味している様に思える。

メスbauer効果の応用と概観を、アイソマーシフトを中心に述べた。メスbauer効果の実験装置は、決して安価なものではなく、むしろ一研究室にとって日本の現状では高価すぎ、かつ負担の重すぎるものであることは、多くのメスbauer効果の研究者たちが意見を同じくするであろう。しかしその応用範囲の広さ、感度の良好さ、換言すればマイクロな情報を得る確率から見れば、むしろ安価なものであると言える。

本稿をまとめるに当り、メスbauer効果の手ほどきをして頂いた故松井啓治博士、および本編を書くことをおすすめ頂いた本間敏夫教授に深謝の意を表します。更に有益な討論をいただきました小野寺秀也氏に感謝の意を表します。